

(i)))) PAG

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: WO 99/63036 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **A1** C11D 3/386, 3/39 (43) Internationales 9. Dezember 1999 (09.12.99) Veröffentlichungsdatum:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/03563

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Mai 1999 (25.05.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 24 688.9

3. Juni 1998 (03.06.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). SPECKMANN, Horst-Dieter [DE/DE]; Eichenfeldstrasse 24 a, D-40764 Langenfeld (DE). MAURER, Karl-Heinz [DE/DE]; Dechenstrasse 5, D-40699 Erkrath (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, Fl, FR, GB, GR, 1E, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

H 3491

(54) Title: DETERGENT CONTAINING AMYLASE AND PERCARBONATE

(54) Bezeichnung: AMYLASE UND PERCARBONAT ENTHALTENDE WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract

Detergent characterized in that it contains α -amylase from Bacillus amyloliquefaciens and an alkaline percarbonate, in addition to other usual ingredients compatible with said constituents.

(57) Zusammenfassung

Wasch- und Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, daß alpha-Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens und ein Alkalipercarbonat neben üblichen mit derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT .	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
ÇI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Amylase und Percarbonat enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft enzymhaltige Wasch- und Reinigungsmittel, die neben üblichen Bestandteilen eine Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens und ein bestimmtes peroxidisches Bleichmittel enthalten.

Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren. Bleichmittel. Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche die Tensidleistung durch den enzymatischen Abbau von auf dem Textil befindlichen Anschmutzungen unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Dabei kommt neben den die Proteinentfernung unterstützenden Proteasen und den fettspaltenden Lipasen den Amvlasen besondere Bedeutung zu. Amylasen haben die Aufgabe, die Entfernung stärkehaltiger Anschmutzungen durch die katalytische Hydrolyse des Stärke-Polysaccharids zu erleichtern und werden zu diesem Zweck seit längerer Zeit in Reinigungsmitteln für Geschirr, aber auch in Waschmitteln zum Einsatz in der Textilwäsche eingesetzt. Zum weitaus überwiegenden Teil handelte es sich dabei bisher um eine thermostabile Amylase aus Bacillus licheniformis, die beispielsweise unter der Bezeichnung Termamyl® handelsüblich ist. In neuerer Zeit kommen in solchen Mitteln verstärkt gentechnisch veränderte Amylasen, das heißt mit im Vergleich zu natürlich vorkommenden Amylasen mit Hilfe gentechnologischer Methoden veränderter Aminosäuresequenz, zum Einsatz. Neben der Erhöhung ihrer Leistungsfähigkeit hat die gentechnische Modifikation von Amylasen im wesentlichen die Stabilitätserhöhung des Enzyms, insbesondere gegen den Angriff von Oxdationsmitteln, zum Ziel. Ein Ansatz zur Erreichung dieses Ziels, der in der internationalen Patentanmeldung WO 94/18314 vorgeschlagen wurde, besteht in der Entfernung besonders oxidationsanfälliger Aminosäuren,

wie Methionin, Tryptophan, Cystein oder Tyrosin, aus der Aminosäuresequenz der Amylase, oder deren Austausch durch andere, oxidationsstabilere Aminosäuren. Ein ähnliches Vorgehen wird auch in der internationalen Patentanmeldung WO 95/21247 vorgeschlagen, die empfiehlt, in der Amylase-Aminosäuresequenz mindestens ein Methionin durch eine Aminosäure, die weder Methionin noch Cystein ist, auszutauschen

Wenngleich derartige gentechnische Modifikationen zwar zu einer verbesserten Amylasestabilität unter bestimmten Anwendungsbedingungen führen können, tragen sie aber nicht zur Erhöhung des Beitrags der Amylase an der Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung entsprechender Mittel bei, in denen die Amylase enthalten ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Kombination aus einer natürlich vorkommenden α-Amylase mit einem bestimmten peroxidischen Oxidationsmittel zu unerwartetet synergistischen Leistungsverbesserungen führt, wenn man sie in Waschoder Reinigungsmitteln einsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein amylasehaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das α -Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens und ein Alkalipercarbonat neben üblichen mit derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer entsprechenden Kombination zur Erhöhung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere gegenüber stärkehaltigen und/oder gefärbten Anschmutzungen, bei deren Anwendung in insbesondere wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen. Die Reinigungsleistung gegenüber gefärbten Anschmutzungen ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindenden Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelösten Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können. Auch beim Einsatz in Reinigungslösungen für harte Oberflächen wird unter diesem Begriff sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen

von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

α-Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens ist seit langem, beispielsweise aus der USamerikanischen Patentschrift US 1 227 374, bekannt. Sie ist zum Beispiel unter der Bezeichnung Amylase BAN® im Handel erhältlich.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 0,001 mg bis 0,5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg an amylolytischem Protein pro Gramm des gesamten Mittels. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem Bicinchonsäure-Verfahren (BCA-Verfahren, Pierce Chemical Co., Rockford, IL) oder dem Biuret-Verfahren (A.G. Gornall, C.S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem. 177, 751-766, 1948) bestimmt werden.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalipercarbonat, wobei Natriumpercarbonat besonders bevorzugt ist. Es kann nach bekannten Verfahren hergestellt und insbesondere zum Einsatz in teilchenförmigen Mitteln gewünschtenfalls in granularer Form konfektioniert beziehungsweise stabilisiert und/oder umhüllt werden, wie es zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/15423, WO 92/17400, WO 92/17404, WO 93/04159, WO 93/04982, WO 93/20007, WO 94/03553, WO 94/05594, WO 94/14701, WO 94/14702. WO 94/24044. WO 95/02555, WO 95/02672, WO 95/06615, WO 95/15291 oder WO 95/15292 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 567 140, EP 0 623 553, EP 0 592 969 EP 0 459 625. EP 0 487 256. EP 0 748 764 bekannt ist. Aus Stabilitätsgründen bevorzugt setzt man es in Form eines Granulates ein, das mit Hilfe von Erdalkalisulfat, Alkalisulfat, Alkalisilikat, Erdalkalihalogenid, Alkalihalogenid, Alkalihydrogencarbonat, Alkalicarbonat, Alkaliphosphat, Alkaliborat, Alkaliperborat, Borsäure, teilweise hydratisiertem Alumosilikat, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Polymeren aus ungesättigten Carbonund/oder Dicarbonsäuren. oder Mischungen aus diesen hergestellt wurde beziehungsweise umhüllt ist. In einer bevorzugten Ausführungsform weist es einen Morphologie-Index (MI), wie in EP 0 451 893 definiert, von unter 0,06 auf.

Das Verhältnis von α-Amylase zu Alkalipercarbont liegt in einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel im Bereich von 0,0001 mg bis 0,1 mg, insbesondere von 0,001 mg bis 0,01 mg an amylolytischem Protein pro Gew.-% an Alkalipercarbonat im Wasch- oder Reinigungsmittel

Die erfindungsgemäßen Waschund Reinigungsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffkombination im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, zusätzliche Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, zusätzliche Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, Silberkorrosionsinhibitoren Farb- und Duftstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen.

Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungsund/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann

beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkohoiresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C12-C14-Alkohol mit 3 EO und C12-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren werden üblicherweise extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolvethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül sowie endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether. Besonders bevorzugt sind auch die hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 300 305 beschrieben sind, sogenannte Hydroxymischether. Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II), in der R¹CO für

einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:

$$R^2$$
|
 R^1 -CO-N-[Z] (II)

Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),

$$\begin{array}{c}
R^4-O-R^5 \\
| \\
R^3-CO-N-[Z]
\end{array}$$
(III)

in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylenrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen

und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,Ndihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur derartig "dimere", sondern auch sind entsprechend "trimere" Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Reinigungsverfahren eignen. Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den interna-WO 95/19953, WO 95/19954 WO 95/19955 tionalen Patentanmeldungen und beschrieben werden.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise Co-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch α-Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α-sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb Gew.-%, vorhanden sein können. 3 Insbesondere Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α-Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt. Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf

der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 258 oder US 5 075 041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C7-C21-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)vlbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Olevlsarkosinat. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, wohingegen Mittel zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur maschinellen Reinigung von Geschirt, niedrigere Tensidgehalte von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% aufweisen.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1.1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate der europäischen Patentschrift EP 0 625 992 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättiger Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 3 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 30 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 30 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der

Anteil der Säure mindestens 50 Gew:-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate, Alkalicarbonate und Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50,

sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-Kristallisats aus den Zeolithen A und X (Vegobond® AX, ein Handelsprodukt der Condea Augusta S.p.A.), bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 22, insbesondere 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 33 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ y H₂O)

bevorzugt, wobei ß-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1.9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Kristalline schichtförmige Silikate der oben angegebenen Formel (I) werden von der Fa. Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z.B. Na-SKS-1 (Na₂Si₂₂O₄₅xH₂O, Kenyait), Na-SKS-2 $(Na_2Si_{14}O_{29} xH_2O,$ Magadiit), Na-SKS-3 $(Na_2Si_8O_{17}xH_2O)$ oder Na-SKS-4 (Na₂Si₄O₉ xH₂O, Makatit). Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 (α-Na₂Si₂O₅), Na-SKS-7 (β-Na₂Si₂O₅, Natrosilit), Na-SKS-9 (NaHSi₂O₅3H₂O), Na-SKS-10 (NaHSi₂O₅3H₂O, Kanemit), Na-SKS-11 (t-Na₂Si₂O₅) und Na-SKS-13 (NaHSi₂O₅), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ-Na₂Si₂O₅). Einen Überblick über kristalline Schichtsilikate geben zum Beispiel die im "Hoechst High Chem Magazin 14/1993" auf den Seiten 33 - 38 und in "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990" auf den Seiten 805 - 808 veröffentlichten Artikel. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus kristallinem Schichtsilikat und Citrat. aus kristallinem Schichtsilikat und oben genannter (co-)polymerer Polycarbonsäure, wie es zum Beispiel in der deutschen Patentanmeldung DE 198 19 187beschrieben ist, oder aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

Buildersubstanzen können in den erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls in Mengen bis zu 90 Gew.-% enthalten sein. Sie sind vorzugsweise in Mengen bis zu 75 Gew.-% enthalten. Erfindungsgemäße Waschmittel weisen Buildergehalte von insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% auf. In erfindungsgemäßen Mitteln für die Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur maschinellen Reinigung von Geschirr, beträgt der Gehalt an Buildersubstanzen insbesondere 5 Gew.-% bis 88 Gew.-%, wobei in derartigen Mitteln vorzugsweise keine wasserunlöslichen Buildermaterialien eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr sind 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalicislikat enthalten.

Als für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls geeignete zusätzliche Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen Perborat, Percarbonat, Persilikat und/oder Persulfat wie Caroat gehören, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen zusätzlich eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann auch hier zweckdienlich sein.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid

Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl-(NOSI), acylierte Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Ethylenglykoldiacetat, 2.5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626. WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen der deutschen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige bei Anwesenheit obengenannter Bleichaktivatoren können. insbesondere Wasserstoffperoxid-liefernder Bleichmittel, im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 0.5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten sein, fehlen bei Einsatz der erfindungswesentlichen Percarbonsäure als alleinigem Bleichmittel jedoch vorzugsweise ganz.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,001 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% enthalten sein.

Als in den Mitteln zusätzlich zur erfindungswesentlichen Amylase verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Pullulanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Oxidasen, Laccasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Gegebenenfalls können auch andere als die erfindungswesentliche Amylase

zusätzlich zu dieser vorhanden sein. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Bacillus lentus, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes, Pseudomonas cepacia oder Coprinus cinereus gewonnene enzymatische erfindungswesentliche Amylase und die gegebenenfalls zusätzlich verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-%. enthalten. Falls das erfindungsgemäße Mittel Protease enthält, weist es vorzugsweise eine proteolytische Aktivität im Bereich von etwa 100 PE/g bis etwa 10 000 PE/g, insbesondere 300 PE/g bis 8000 PE/g auf. Falls mehrere Enzyme in dem erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden sollen, kann dies durch Einarbeitung der zwei oder mehreren separaten beziehungsweise in bekannter Weise separat konfektionierten Enzyme oder durch zwei oder mehrere gemeinsam in einem Granulat konfektionierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/00772 oder WO 96/00773 bekannt, durchgeführt werden.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, neben Wasser verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schauminhibitoren, und optische Aufheller sowie Farb- und Duftstoffe. Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für

Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammoniumoder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Textilwaschmitteln in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Erfindungsgemäße Textilwaschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Verfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren. an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei die Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte

Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile - gegebenenfalls je einer Schicht - in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßkräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpreßt wird. Dies wird vorzugsweise bei Preßkräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g. insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Geschirrspülmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) x (34 bis 40 mm), insbesondere von 26x36 mm oder von 24x38 mm auf.

Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

<u>Beispiele</u>

Beispiel 1

Zur Bestimmung des Waschvermögens wurden mit standardisierten Testanschmutzungen verunreinigte Baumwollgewebe bei 40°C (Waschmitteldosierung 76 g; Wasserhärte 16 °d: Beladung 3,5 kgKurzprogramm) in einer Haushaltswaschmaschine (Miele® W 701) gewaschen. Dabei kam ein Waschmittel V1, das 0,25 Gew.-% nicht erfindungsgemäßes Amylasegranulat (Termamyl® 60T) und 0,25 Gew.-% eines Proteasegranulats (Aktivität 200 000 PE/g) mit der Bacillus lentus-Protease sowie 18 Gew.-% Natriumpercarbonat und 5 Gew.-% TAED enthielt, ein Waschmittel V2, das ansonsten gleich zusammengesetzt war, aber statt Termamyl® die proteingleiche Menge der gentechnisch veränderten Amylase Duramyl® enthielt, ein ansonsten wie V1 zusammengesetztes Waschmittel V3, das statt Termamyl® die proteingleiche Menge der gentechnisch veränderten Amylase Purafect® OxAm enthielt, ein ansonsten wie V1 zusammengesetztes Waschmittel V4, das statt Termamyl® die proteingleiche Menge der Pilzamylase Fungamyl® enthielt, und ein erfindungsgemäßes Waschmittel M1, das ansonsten wie V1 zusammengesetzt war, aber statt Termamyl® die proteingleiche Menge der Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens enthielt, zum Einsatz.

Das erfindungsgemäße Mittel wies eine den eine andere Amylase enthaltenden Mitteln deutlich überlegene Waschleistung auf. Im wesentlichen gleiches gilt, wenn man im erfindungsgemäßen Mittel das Percarbonat durch Perborat ersetzte.

Beispiel 2

Reinigungsmittel (V5 bzw. V6) für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend 55 Gew.-% Natriumtripolyphosphat (berechnet als wasserfrei), 4 Gew.-% amorphes Natriumdisilikat (berechnet als wasserfrei), 22 Gew.-% Natriumcarbonat, 9 Gew.-% Natriumpercarbonat, 2 Gew.-% TAED, 2 Gew.-% nichtionisches Tensid sowie 1 Gew.-% bzw. 2 Gew.-% Amylase-Granulat (Termamyl® 60T) und 1,4 Gew.-% eines Proteasegranulats (Aktivität 200 000 PE/g) mit der Bacillus lentus-Protease (Rest auf 100 Gew.-% Wasser, Parfüm und Farbstoff), Mittel (V7 bzw. V8), die ansonsten wie V5 bzw. V6 zu-

sammengesetzt waren, aber statt Termamyl® proteingleiche Mengen an Duramyl® enthielten, sowie Mittel gemäß der Erfindung (M2 bzw. M3), die ansonsten wie V5 bzw. V6 zusammengesetzt waren, aber statt Termamyl® proteingleiche Mengen an Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens enthielten, wurden wie nachfolgend angegeben getestet:

In einer Geschirrspülmaschine Miele® G 575 (Dosierungen von jeweils 20 g des zu testenden Mittels im Universalprogramm, Wasserhärte 14-16 °dH, Betriebstemperatur 55 °C) wurden jeweils 6 mit standardisierten Stärkeanschmutzungen oder bleichbaren Anschmutzungen versehene Teller gespült und der verbleibene Rückstand der Anschmutzung gravimetrisch bestimmt und in Relation zum Ausgangswert vor dem Spülen (=100 %) gesetzt. Die erfindungsgemäßen Mittel waren den nicht erfindungsgemäßen Mitteln in der Reinigungsleistung signifikant überlegen. Im wesentlichen gleiches gilt, wenn man in den erfindungsgemäßen Mitteln das Percarbonat durch Perborat ersetzte.

Patentansprüche

- Amylasehaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es αAmylase aus Bacillus amyloliquefaciens und Alkalipercarbonat neben üblichen mit
 derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Amylase in Mengen von 0,001 mg bis 0,5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg pro Gramm des gesamten Mittels enthält.
- 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalipercarbonat enthält.
- 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung enthält.
- 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,001 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% enthält.
- 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Alkalipercarbonat um Natriumpercarbonat handelt.
- 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalipercarbonat in Form eines Granulates eingesetzt wird, das mit Hilfe von Erdalkalisulfat, Alkalisulfat, Alkalisilikat, Erdalkalihalogenid, Alkalihalogenid, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkaliphosphat, Alkaliborat, Alkaliperborat, Borsäure, teilweise hydratisiertem Alumosilikat, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Polymeren aus ungesättigten Carbon- und/oder Dicarbonsäuren, oder Mischungen aus diesen hergestellt wurde beziehungsweise umhüllt ist.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalipercarbonat einen Morphologie-Index unterhalb von 0,06 aufweist.

- 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0001 mg bis 0,1 mg, insbesondere 0,001 mg bis 0,01 mg an α-Amylase pro Gewichtsprozent an Alkalipercarbonat enthält.
- 10. Verwendung einer Kombination aus α-Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens und Alkalipercarbonat zur Erhöhung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln bei deren Anwendung in insbesondere wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen.
- 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsleistung gegenüber stärkehaltigen und/oder gefärbten Anschmutzungen erhöht wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr Inal Application No PCT/FP 99/03563

		<u></u>	FC1/Er 99/03303			
A. CLASSIF	FICATION OF SUBJECT MATTER C11D3/386 C11D3/39					
	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	cation and IPC				
	SEARCHED The plant to the second seco	dion exemps(a)				
Minimum do IPC 6	currentation searched. (classification system followed by classifical ${\tt C110}$	uion symbois)				
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are include	ed in the fields searched			
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data b	pase and, where practical, s	earch terms used)			
0.000000	THE CONCINCION TO BE BELLIANT		,			
C. DOCUME Category ³	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate of the r	elevant passages	Relevant to claim No.			
Calegoly	Charles of Cookings, Marriaganos. Mere appropriate. Of the					
х	WO 98 07818 A (PROCTER & GAMBLE)	1-4,6,			
	26 February 1998 (1998-02-26) claims 1,3-5,7,8,10		9∹11			
	examples 9,12					
	page 11, paragraph 2 -page 12, page 35, paragraph 2 -page 37, p					
X	WO 96 28531 A (PROCTER & GAMBLE 19 September 1996 (1996-09-19))	1-4,9-11			
į	claims 1,7,9-13					
A	page 7, paragraph 2 page 11, paragraph 4 -page 22, paragraph 2 6-8					
'						
1	ĺ	-/				
]						
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family m	nembers are listed in annex.			
° Special ca	ategories of cited documents :	"T" later document public	shed after the international filing date			
consid	"A" document defining the general state of the lart which is not considered to be of particular relevance or priority date and not in conflict with the application but crited to understand the principle or theory underlying the invention					
"E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to						
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or Involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention critation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the						
"O" docum	cdation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "O" document is combined with one or more other such document is combination being obvious to a person skilled					
"P" document published prior to the international filing date but later than the pnority date claimed "&" document member of the same patent family						
	actual completion of the international search	Date of mailing of the	ne international search report			
2	22 September 1999	05/10/19	999			
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer				
1	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (231-70) 340-2040 Tv 31 651 enn pl					
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Neys, P				

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PCT/EP 99/03563

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Total Wall Wall
P,X	WO 99 00478 A (PROCTER & GAMBLE) 7 January 1999 (1999-01-07) claims 1-5 examples page 6, line 22 -page 7, line 17 page 18, line 14 -page 21, line 11	1,3,4,6, 9-11
A	DE 196 44 591 A (HENKEL ECOLAB) 30 April 1998 (1998-04-30) claims column 5, line 61 -column 7, line 40	1-11
А	DE 195 01 120 A (HENKEL KGAA) 18 July 1996 (1996-07-18) claims page 2, line 6 - line 11 page 5, line 19 - line 53	1-4,6-9
A	WO 95 17495 A (PROCTER & GAMBLE) 29 June 1995 (1995-06-29) claims 1-4,7-10 page 2, last paragraph -page 4, paragraph 3	1-4,6-11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

ernational Application No PCT/EP 99/03563

Paterit document cited in search report		Publication Patent family date member(s)		Publication date		
WO	9807818	A	26-02-1998	AU AU EP WO	3879897 A 6953696 A 0918838 A 9807822 A	06-03-1998 06-03-1998 02-06-1999 26-02-1998
WO	9628531	A	19-09-1996	AU BR CA CZ EP HU US	4984996 A 9607217 A 2214266 A 9702837 A 0815192 A 9802080 A 5929018 A	02-10-1996 07-07-1998 19-09-1996 18-02-1998 07-01-1998 28-12-1998 27-07-1999
WO	9900478	Α	07-01-1999	NONE		
DE	19644591	Α	30-04-1998	WO EP	9818899 A 0937132 A	07 - 05-1998 25-08-1999
DE	19501120	Α	18-07-1996	AT DE WO EP ES	177778 T 59601455 D 9622354 A 0804534 A 2130781 T	15-04-1999 22-04-1999 25-07-1996 05-11-1997 01-07-1999
 wo	9517495	Α	29-06-1995	EP CA CA CN EP JP WO US	0628624 A 2176696 A 2176697 A 1138346 A 0736085 A 9507509 T 9517496 A 5883064 A	14-12-1994 29-06-1995 29-06-1995 18-12-1996 09-10-1996 29-07-1997 29-06-1995 16-03-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern hales Aktenzeichen PCT/EP 99/03563

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES							
IPK 6 C11D3/386 C11D3/39							
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassi	fikation und der IPK					
	RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole	}					
IPK 6	C11D		ļ				
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veroffentlichungen, sowi	eit diese unter die recherchierten Gebiete f	allen				
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nar	me der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegnffe)				
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.				
			1-4,6,				
X	WO 98 07818 A (PROCTER & GAMBLE) 26. Februar 1998 (1998-02-26)		9-11				
	Ansprüche 1,3-5,7,8,10						
1	Beispiele 9,12						
	Seite 11, Absatz 2 -Seite 12, Absa Seite 35, Absatz 2 -Seite 37, Absa	1					
Х	WO 96 28531 A (PROCTER & GAMBLE)		1-4,9-11				
	19. September 1996 (1996-09-19) Ansprüche 1,7,9-13						
	Seite 7, Absatz 2						
A	Seite 11. Absatz 4 -Seite 22. Absatz 2						
	· -,	/					
Ì							
	·		•				
		·					
	stere Veroffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie					
	nehmen re Kategorien von angegebenen Veroffentlichungen	T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem	internationalen Anmeidedatum				
"A" Veroffe	Besondere Kategorien von angegebenen Verönentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "Erlindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden						
"E" älteres	"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder inach dem internationalen. Theorie angegeben ist Appeldedatum veröffentlicht worden ist "V" Veröfentlichting von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung						
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwerleihaft er- schanen zu tassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer erinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden							
anderen im Recherchenbericht genannten Veroffentlichung belegt werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung							
ausgeführt) werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder menteren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Veröffentlichungen dieser Kategorie							
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist P* Veroffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach							
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts							
/ /							
	22. September 1999	05/10/1999	 				
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehorde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter					
	Europaisches Pateniami. F.B. 5616 Fateniaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Nove P					
1	Fax: (+31=70) 340=3016	Neys, P					

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr ynales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03563

		1/EP 99/03563
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie '	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Teile Betr. Anspruch Nr.
P , X	WO 99 00478 A (PROCTER & GAMBLE) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Ansprüche 1-5 Beispiele Seite 6, Zeile 22 -Seite 7, Zeile 17 Seite 18, Zeile 14 -Seite 21, Zeile 11	1.3.4.6, 9-11
А	DE 196 44 591 A (HENKEL ECOLAB) 30. April 1998 (1998-04-30) Ansprüche Spalte 5, Zeile 61 -Spalte 7, Zeile 40	1-11
А	DE 195 01 120 A (HENKEL KGAA) 18. Juli 1996 (1996-07-18) Ansprüche Seite 2, Zeile 6 - Zeile 11 Seite 5. Zeile 19 - Zeile 53	1-4,6-9
A	WO 95 17495 A (PROCTER & GAMBLE) 29. Juni 1995 (1995-06-29) Ansprüche 1-4,7-10 Seite 2, letzter Absatz -Seite 4, Absatz 3	1-4,6-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung , die zur selben Patenttamilie gehören

Internat Nes Aktenzeichen
PCT/EP 99/03563

	echerchenbericht rtes Patentdokum		Datum der Veroffentlichung		glied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO	9807818	Α	26-02-1998	AU AU EP WO	3879897 A 6953696 A 0918838 A 9807822 A	06-03-1998 06-03-1998 02-06-1999 26-02-1998
WO	9628531	А	19-09-1996	AU BR CA CZ EP HU US	4984996 A 9607217 A 2214266 A 9702837 A 0815192 A 9802080 A 5929018 A	02-10-1996 07-07-1998 19-09-1996 18-02-1998 07-01-1998 28-12-1998 27-07-1999
MO	9900478	A	07-01-1999	KEIN	E	
DE	19644591	<u></u>	30-04-1998	WO EP	9818899 A 0937132 A	07-05-1998 25-08-1999
DE	19501120	Α	18-07-1996	AT DE WO EP ES	177778 T 59601455 D 9622354 A 0804534 A 2130781 T	15-04-1999 22-04-1999 25-07-1996 05-11-1997 01-07-1999
wo	9517495	Α	29-06-1995	EP CA CN EP JP WO US	0628624 A 2176696 A 2176697 A 1138346 A 0736085 A 9507509 T 9517496 A 5883064 A	14-12-1994 29-06-1995 29-06-1995 18-12-1996 09-10-1996 29-07-1997 29-06-1995 16-03-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)

109 70175 anslation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

		<u> </u>						
Applicant's or agent's file reference H 3491 PCT	EOD FUDTHED ACTION	te Notification of Transmittal of International eliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)						
International application No.	International filing date (day/moni	th/year) Priority date (day/month/year)						
PCT/EP99/03563	25 May 1999 (25.05.9	9) 03 June 1998 (03.06.98)						
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 3/386, 3/39								
Applicant HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN								
 This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. This REPORT consists of a total of								
This report contains indications rela	ting to the following items:							
Basis of the report								
II Priority		Ţ						
III Non-establishmen	t of opinion with regard to novelty,	inventive step and industrial applicability						
IV Lack of unity of in	vention	RF. NPR						
V Reasoned statemen	nt under Article 35(2) with regard to transfer supporting such statement	novelty, inventive step or industrial applicability;						
VI Certain documents	cited	TVED						
VII Certain defects in	the international application)						
VIII Certain observatio	ns on the international application							
Date of submission of the demand	Date of co	mpletion of this report						
14 October 1999 (14.1	0.99)	11 August 2000 (11.08.2000)						
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized	d officer						
Facsimile No.	Telephone	Telephone No.						

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (January 1994)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PREZIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/EP99/03563

I. Basis of the report					
This report has been drawn under Article 14 are referred to	on the basis of (Replacement sheet on this report as "originally filed"	ts which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):			
the internationa	l application as originally filed.	•			
the description,	pages 1-21	_, as originally filed,			
لاستع	pages	_, filed with the demand,			
	pages	_, filed with the letter of,			
	pages	filed with the letter of			
the claims,	Nos.	_ , as originally filed,			
	Nos.	, as amended under Article 19,			
	Nos.	_ , filed with the demand,			
	Nos. <u>1-11</u>	, filed with the letter of 29 May 2000 (29.05.2000) ,			
	Nos.	, filed with the letter of			
the drawings,	sheets/fig	_ , as originally filed,			
	sheets/fig	_ , filed with the demand,			
	sheets/fig	, filed with the letter of,			
	sheets/fig	, filed with the letter of			
2. The amendments have result	ted in the cancellation of:				
the description,	pages				
the claims,	Nos				
the drawings,					
This report has been e	established as if (some of) the an	nendments had not been made, since they have been considered e Supplemental Box (Rule 70.2(c)).			
to go beyond the disc.	iosure as med, as maicated in th	e Supplemental Dox (Rule 70.2(c)).			
4. Additional observations, if r	necessary:				

INTERNATIONAL PICTURINARY EXAMINATION REPORT

PCT/EP99/03563

rtain published document	s (Rule 70.10)		
Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim (day/month/year)
_			
n-written disclosures (Rul	le 70.9)		
Kind of non-written		on-written disclosure referr v/month/year)	ate of written disclosure ing to non-written disclosure (day/month/year)
			<u> </u>
•			
•			
Soc. gummler	at a la bour		
See supplemen	ntal box.		
See supplemen	ntal box.		
See supplemen	ntal box.		
See supplemen	ntal box.		
See supplemen	ntal box.		

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/03563

 Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1 - 11	YES
		Claims	_	NO
	Inventive step (IS)	Ciaims		YES
:		Claims	1 - 11	·NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 11	YES
		Claims	-	NO

2. Citations and explanations

1. Cited documents

Reference is made to the following documents:

D1: WO-A-98/07818 D2: WO-A-96/28531 D3: WO-A-95/17495

2. Novelty (PCT Article 33(2))

2.1. Document D1 discloses a detergent composition consisting of the essential combination of 0.00024 - 0.048 % α-amylase (e.g., BAN®, page 12, line 11) and an amylase antibody as well as 1 - 25 % sodium percarbonate (page 57) and a bleach-activating transition metal complex (page 37, second paragraph); the composition may exist in gel, liquid, granular or paste form (see page 4, the entire second and third sections; page 11, entire first paragraph to page 12, first paragraph; page 35, second paragraph to page 37, third paragraph; page 57, lower half; Claims 1, 3 - 5, 7, 8 and 10). The disclaimer in Claim 1 of the present application excludes that document from the novelty examination.

.../...

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(Continuation of V.2)

Document D2 discusses the detergent composition consisting of 0.0001 - 5 % amylase, selected from α -amylase, Rapidase®, Termamyl® and BAN®, Termamyl® being preferred (Claim 7), and optionally 4 - 10 % of a coated source of hydrogen peroxide, selected from perborate tetrahydrate, perborate monohydrate and sodium percarbonate, as well as 0.5 - 2.5 % of a percarboxylic acid precursor (see page 2, second and third sections; page 11, the entire fourth paragraph to page 22, second paragraph; Claims 1, 7, 9 - 13). The combination claimed in the present application is not directly disclosed, nor is it suggested to a person skilled in the art.

- 2.2. Claim 1 of the present application meets the requirements of PCT Article 33(2), having regard to the prior art.
- 2.3. The use of the essential combination of α -amylase derived from Bacillus amyloliquefaciens and alkali percarbonate, which enhances the cleaning performance of detergents, is claimed in the present Claim 10.

Since the combination of ingredients (from the present independent Claim 1) is novel, novelty is likewise accorded to the use itself of this combination (PCT Article 33(2)).

2.4. Dependent Claims 2 to 9 and 11 are genuine dependent claims, which define further embodiments of Claim 1 and Claim 10, respectively; consequently, they, too, meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

.../...

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(Continuation of V.2)

- 3. Inventive step (PCT Article 33(3))
- 3.1. The problem to be solved by the present invention was to find an amylase-containing detergent with enhanced washing or cleaning performance (application, page 2, first complete paragraph). The solution proposed by the present application consists in the combination of percarbonate and α -amylase from the strain Bacillus amyloliquefaciens.
- 3.2. Document D3 is considered to be the closest prior art for the subject matter of the present independent Claim 1.

D3 describes the surprising synergistic improvement in the washing and cleaning performance of a combination of an amylase and 5 - 25 % of the sodium percarbonate bleach (page 2, second paragraph to page 4, third paragraph). The preferred amylase according to the invention is the special α -amylase derived from the strain Bacillus licheniformis (commercially obtainable as Rapidase® or Termamyl®).

Given the fact that the combination of percarbonate and amylase is prior art (see D3: page 2, lines 4 - 6) and (on the basis thereof) D3 discloses to a person skilled in the art that α -amylases in general in combination with percarbonate exhibit a synergistic cleaning effect, a person skilled in the art would search for alternative α -amylases not under the large group of amylases but under the smaller group of commercially available α -amylases. He would arrive at the claimed α -amylase derived from the strain Bacillus amyloliquefaciens by routine trial

.../...

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(Continuation of V.2)

and error (PCT International Preliminary Examination Guidelines, Ch. IV, 8.8 (C1)). The resulting improved cleaning effect can therefore only be regarded as a "bonus" and cannot substantiate the presence of an inventive step.

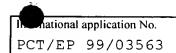
Consequently, the present Claim 1 does not involve an inventive concept (PCT Article 33(3)).

- 3.3. The use of the non-inventive combination of amylase and alkali percarbonate proposed in Claim 10 of the present application is not inventive either, having regard to the prior art (PCT Article 33(3)).
- 3.4. The features of the dependent claims do not make a contribution to inventive step (PCT Article 33(3)), having regard to the documents cited above, because their subjects can be selected by a person skilled in the art if he judges them to be optimal.

 He would arrive at the claimed amounts, proportions by weight, conventional ingredients of detergents, the claimed morphology index and the claimed use by routine trial and error (PCT International Preliminary Examination Guidelines, Ch. IV, 8.8 (C1)).
- 4. Industrial applicability (PCT Article 33(4))

The claimed invention appears to be industrially applicable in the field of detergent compositions and therefore meets the requirements of PCT Article 33(4).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT



Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI

Document D3 describes a detergent composition consisting of 0.0001 - 2 % of the α -amylase BAN® (page 7, line 1) and 1 - 10 % sodium percarbonate coated with, for example, polymers (page 33, line 32; page 35, Table I) and 0.5 - 5 % of a compound which splits off percarboxylic acid (see page 2, lines 18 - 34; page 6, line 21 to page 7, line 17; page 18, line 14 to page 21, line 11; examples; Claims 1 - 5).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

In tional application No.
PCT/EP 99/03563

VII.	Certain	defects	in the	international	application
------	---------	---------	--------	---------------	-------------

The following defects in the form or contents of the international application have been noted: Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite documents D1 to D6 or indicate the relevant prior art disclosed therein.



3/111	Certain observations	on the	international	annlication
V 111.	Certain observations	on the	mitti nativnat	application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The expression "up to" is unclear per se, because the lower limit is not defined (Claim 5). Consequently, the value 0 % is conceivable, making the transition metal complex entirely optional (PCT Article 6).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D	1	5	AUG	2000
İ			4	

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen de	es Anmelders oder Anwalts			ung über die Übersendung des internationalen		
H 3491 PCT		WEITERES VORGE	HEN vorläufigen	Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)		
Internationales	Aktenzeichen	Internationales Anmeldeda	atum(Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)		
PCT/EP99/03563 25/05/1999 03/06/1				03/06/1998		
Internationale P C11D3/386	atentklassification (IPK) oder	nationale Klassifikation und l	PK			
Anmelder						
HENKEL KO	MMANDITGESELLSCH	HAFT AUF AKTIEN et	al.			
Dieser int Behörde	ternationale vorläufige Prü erstellt und wird dem Anm	fungsbericht wurde von d elder gemäß Artikel 36 ü	der mit der internatio bermittelt.	onale vorläufigen Prüfung beauftragte		
2. Dieser Bl	ERICHT umfaßt insgesam	t 7 Blätter einschließlich	dieses Deckblatts.			
und/d Behå	Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT). Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.					
3. Dieser B	ericht enthält Angaben zu	folgenden Punkten:				
1 2	☑ Grundlage des Bericht	s				
11 0	Priorität					
111 0	The state of the s					
IV [☐ MangeInde Einheitlichl	keit der Erfindung				
V 0	V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische T\u00e4tigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erkl\u00e4rungen zur St\u00fctzung dieser Feststellung					
VI E	VI 🗵 Bestimmte angeführte Unterlagen					
VII [VII 🗵 Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung					
VIII E	VIII 🗵 Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung					
	·		<u> </u>			
Datum der Einreichung des Antrags Datum der Fertigstellung dieses Berichts 1 1, 08, 00				ung dieses Berichts 1. 08. 00		
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: Bevollmächtigter Bediensteter				iensteter		

Giese, H-H

Tel. Nr. +49 89 2399 8488

D-80298 München

Europäisches Patentamt

Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/03563

1. Grundlage des Berichts 1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.): Beschreibung, Seiten: ursprüngliche Fassung 1-21 Patentansprüche, Nr.: 02/06/2000 mit Schreiben vom 29/05/2000 eingegangen am 1-11 2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen: Seiten: □ Beschreibung, ☐ Ansprüche, Nr.: □ Zeichnungen, Blatt: 3. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)): 4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen: V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung 1. Feststellung Ja: Ansprüche 1-11 Neuheit (N) Nein: Ansprüche Ansprüche Ja: Erfinderische Tätigkeit (ET) Nein: Ansprüche 1-11 Ansprüche 1-11 Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja:

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

- Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10) und / oder
- 2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9) siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Zitierte Dokumente

Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:

D1: WO-A-98/07818 D2: WO-A-96/28531 D3: WO-A-95/17495

- 2. Neuheit (Artikel 33(2) PCT)
- 2.1. Das Dokument D1 offenbart eine Waschmittelzusammensetzung bestehend aus der wesentlichen Kombination aus 0.00024-0.048 % der α-Amylase (z.B. BAN®, S. 12, Z. 11) und einem Amylase-Antikörper sowie weiterhin 1-25 % Natriumpercarbonat (S. 57) und bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplex (S. 37, 2. Absatz), wobei die Zusammensetzung in Form eines Gels, einer Flüssigkeit, eines Granulats oder Paste vorliegen kann (siehe Seite 4, ganze Abschnitte 2, 3; Seite 11, ganzer Absatz 1 bis Seite 12, erster Absatz; Seite 35, 2. Absatz bis Seite 37, Absatz 3; Seite 57, untere Hälfte; Ansprüche 1, 3-5, 7, 8, 10). Der Disclaimer in Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung schließt dieses Dokument aus bei der Betrachtung bezüglich Neuheit.

Das Dokument D2 erläutert die Waschmittelzusammensetzung bestehend aus einerseits 0.001-5 % einer Amylase, ausgewählt aus α-Amylase, Rapdase®, Termamyl® und BAN® wobei Termamyl® bevorzugt ist (Anspruch 7), und andererseits optional 4-10 % einer ummantelten Wasserstoffperoxidquelle, ausgewählt aus Perborat Tetrahydrat, Perborat Monohydrat und Natriumpercarbonat, sowie weiterhin 0.5-2.5 % einer Percarbonsäure generierenden Verbindung (siehe Seite 2, Abschnitte 2, 3; Seite 11, ganzer Absatz 4 bis Seite 22, Absatz 2; Ansprüche 1, 7, 9-13). Die in der vorliegenden Anmeldung beanspruchte Kombination ist nicht unmittelbar offenbart und auch dem Fachmann nicht nahegelgt.

- 2.2. Der Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung erfüllt in Anbetracht des Standes der Technik die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.
- 2.3. Die Verwendung der wesentlichen Kombination aus α-Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens und Alkalipercarbonat wird in vorliegendem unabhängigen Anspruch 10 beansprucht, mit der eine Erhöhung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln erreicht wird.
 - Weil die Kombination der Inhaltsstoffe (aus vorliegendem unabhängigen Anspruch 1) neu ist, wird der Verwendung eben dieser Kombination ebenfalls Neuheit zugesprochen (Artikel 33(2) PCT).
- 2.4. Die abhängigen Ansprüche 2 bis 9 und 11 sind echte abhängige Ansprüche, die weitere Ausführungen des Anspruchs 1 bzw. 10 beinhalten; sie erfüllen somit ebenfalls die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.
- 3. Erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT)
- 3.1. Die mit vorliegender Erfindung zu lösende Aufgabe bestand darin eine Amylase enthaltende Waschzusammensetzung zu finden mit erhöhter Wasch- bzw. Reinigungsleistung (Anmeldung, Seite 2, erster ganzer Absatz). Die von der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagene Lösung besteht in der Kombination aus Percarbonat und der α-Amylase aus dem Strang des Bacillus amyloliquefaciens.
- 3.2. Das Dokument D3 wird als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand des vorliegenden unabhängigen Anspruchs 1 angesehen.
 - In D3 wird die überraschende synergistische Verbesserung der Wasch- und Reinigungsleistung einer Kombination aus einer Amylase und 5-25 % des Natriumpercarbonatbleichmittels beschrieben (Seite 2, Absatz 2 bis Seite 4, Absatz 3). Der Erfindung entsprechend bevorzugte Amylase ist jene spezielle α -Amylase aus dem Strang des Bacillus licheniforms (kommerziell erhältlich als Rapidase® oder Termamyl®).

Vor dem Hintergrund, daß die Kombination aus Percarbonat und Amylase zum Stand der Technik gehört (siehe D3: Seite 2, Zeile 4-6) und (darauf aufbauend) D3 dem Fachmann offenbart, daß α-Amylasen allgemein zusammen mit Percarbonat einen synergistischen Reinigungeffekt zeigen, würde der Fachmann nicht unter der großen Gruppe der Amylasen sondern unter der kleineren Gruppe der kommerziell verfügbaren α-Amylasen nach alternativen α-Amylasen suchen. Durch routinemäßige Erprobung würde er zur beanspruchten α-Amylase aus dem Strang des Bacillus amyloliquefaciens gelangen (siehe Richtlinien IV, 8.8 C1) PCT). Der damit verbesserte Reinigungerffekt kann daher nur als "Bonus" angesehen werden und kann die Anwesenheit einer erfinderischen Tätigkeit nicht begründen.

Deshalb weist vorliegender Anspruch 1 kein erfinderisches Konzept auf (Artikel 33(3) PCT).

- 3.3. Die in Anspruch 10 vorliegender Anmeldung vorgeschlagene Verwendung der nicht erfinderischen Kombination aus Amylase und Alkalipercarbonat ist in Anbetracht des Standes der Technik ebenfalls nicht erfinderisch (Artikel 33(3) PCT).
- 3.4. Die abhängigen Ansprüche tragen mit ihren Merkmalen in Anbetracht der oben zitierten Dokumente nicht zur erfinderischen Tätigkeit bei (Artikel 33(3) PCT), da ihre Gegenstände vom Fachmann entsprechend gewählt werden können, so wie es ihm am günstigsten erscheint.

 Durch routinemäßige Erprobung würde er zu dem beanspruchten Mengen, Gewichtsanteilen, den üblichen Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln, dem beanspruchten Morphologie-Index oder der beanspruchten Verwendung gelangen (siehe Richtlinien IV, 8.8 C1) PCT).
- 4. Gewerbliche Anwendbarkeit (Artikel 33(4) PCT)

Die beanspruchte Erfindung erscheint gewerblich anwendbar auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen und erfüllt damit die Erfordernisse von Artikel 33(4) PCT.

Zu Punkt VI Bestimmte angeführte Unterlagen

Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

Anmelde Nr. Patent Nr.

Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)

Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)

Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)

D3: WO-A-99/00478

07.01.1999

25.06.1998

27,06,1997

Das Dokument D3 beschreibt eine Waschmittelzusammensetzung bestehend aus 0.0001-2 % der α -Amylase BAN® (Seite 7, Zeile 1) und 1-10 % eines mit z.B. Polymeren ummantelten Natriumpercarbonats (Seite 33, Zeile 32; Seite 35, Tabelle I) sowie 0.5-5 % einer Percarbonsäure abspaltenden Verbindung (siehe Seite 2, Zeilen 18-34; Seite 6, Zeile 21 bis Seite 7, Zeile 17; Seite 18, Zeile 14 bis Seite 21, Zeile 11; Beispiele; Ansprüche 1-5).

Zu Punkt VII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 (a)(ii) PCT werden in der Beschreibung weder die Dokumente D1 bis D6 noch der in den Dokumenten offenbarte einschlägige Stand der Technik angegeben.

Zu Punkt VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Der Ausdruck "bis zu" ist per se unklar, denn die untere Grenze wird nicht definiert (Anspruch 5). Demzufolge ist der Wert 0 % denkbar, was den Übergangsmetallkomplex völlig optional werden läßt (Artikel 6 PCT).

Ersatzseite 22

Patentansprüche

- Amylasehaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es αAmylase aus Bacillus amyloliquefaciens und Alkalipercarbonat neben üblichen mit
 derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen und keinen gegen die Amylase
 gerichteten Antikörper enthält.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Amylase in Mengen von 0,001 mg bis 0,5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg pro Gramm des gesamten Mittels enthält.
- 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 30 Gew-%, Alkalipercarbonat enthält.
- 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung enthält.
- 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,001 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, enthält.
- 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Alkalipercarbonat um Natriumpercarbonat handelt.
- 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalipercarbonat in Form eines Granulats eingesetzt wird, das mit Hilfe von Erdalkalisulfat, Alkalisulfat, Alkalisilikat, Erdalkalihalogenid, Alkalihalogenid, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkaliphosphat, Alkaliborat, Alkaliperborat, Borsäure, teilweise hydratisiertem Alumosilikat, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Polymeren aus ungesättigten Carbon- und/oder Dicarbonsäuren, oder Mischungen aus diesen hergestellt wurde beziehungsweise umhüllt ist.

Ersatzseite 23

- 8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalipercarbonat einen Morphologie-Index unterhalb von 0,06 aufweist.
- 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0001 mg bis 0,1 mg, insbesondere 0,001 mg bis 0,01 mg, an α -Amylase pro Gewichtsprozent an Alkalipercarbonat enthält.
- 10. Verwendung einer Kombination aus α-Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens und Alkalipercarbonat zur Erhöhung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln, die keinen gegen die Amylase gerichteten Antikörper enthalten, bei deren Anwendung in insbesondere wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen.
- 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsleistung gegenüber stärkehaltigen und/oder gefärbten Anschmutzungen erhöht wird.

F. TENT COOPERATION TREAT

A)							
\mathcal{A}	From the INTERNATIONAL BUREAU						
PCT	To:						
NOTIFICATION OF ELECTION	Assistant Commissioner for Patents						
	United States Patent and Trademark						
(PCT Rule 61.2)	Office Box PCT						
	Washington, D.C.20231						
	ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE						
Date of mailing:	in its capacity as elected Office						
09 December 1999 (09.12.99)	in its capacity as elected office						
International application No.:	Applicant's or agent's file reference:						
PCT/EP99/03563	Н 3491 РСТ						
International filing date:	Priority date:						
25 May 1999 (25.05.99)	03 June 1998 (03.06.98)						
Applicant:							
KOTTWITZ, Beatrix et al							
*							
The designated Office is hereby notified of its election made	de:						
X in the demand filed with the International preliminal	ny Evaminina Authority on						
14 October 19	999 (14.10.99)						
	·						
in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:							
•							
2. The election X was							
1							
was not							
made before the expiration of 19 months from the priority	date or, where Rule 32 applies, within the time limit under						
Rule 32.2(b).							
	in the second se						
-							
	1						
The International Bureau of WIPO	Authorized officer:						
34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	J. Zahra						
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	J. Zarria Telephone No.: (41-22) 338.83.38						

Facsimilė No.: (41-22) 740.14.35 Form PCT/IB/331 (July 1992)

2988267

PATENT COOPERATION TREASY/70175 PAG

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN

Patente (VTP)

D-40191 Düsseldorf ALLEMAGNE

Eing. 17. Dez. 1899

Date of mailing (day/month/year)

09 December 1999 (09.12.99)

Applicant's or agent's file reference

H 3491 PCT

IMPORTANT NOTICE

International application No. PCT/EP99/03563

International filing date (day/month/year) 25 May 1999 (25.05.99)

Priority date (day/month/year) 03 June 1998 (03.06.98)

Applicant

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al

 Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice: CN,EP,JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time;

CZ,HU,PL,RU,SK

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

 Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 09 December 1999 (09.12.99) under No. WO 99/63036

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Facsimile No. (41-22) 740.14.35



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

09/701751

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES siehe Mitteilung üb	er die Übermittlung des internationalen s (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit				
H 3491 PCT VORGEHEN zutreffend, nachstehender Punkt 5						
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)				
PCT/EP 99/03563	25/05/1999	03/06/1998				
Anmelder						
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHA	FT AUF AKTIEN et al.					
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem In	de von der Internationalen Recherchenbehörd ternationalen Rüro ühermittelt	de erstellt und wird dem Anmelder gemäß				
Attives to abermitten. Line Ropie wild dom in	terrationaleri baro aberrinton.					
Dieser internationale Recherchenbericht umf		,				
X Darüber hinaus liegt ihm je	weils eine Kopie der in diesem Bericht genann	nten Unterlagen zum Stand der Technik bei.				
Grundlage des Berichts						
a Hinsichtlich der Sprache ist die inte	ernationale Recherche auf der Grundlage der	internationalen Anmeldung in der Sprache				
durchgeführt worden, in der sie ein	gereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nic	chts anderes angegeben ist.				
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))	ne ist auf der Grundlage einer bei der Behörde durchgeführt worden.	e eingereichten Übersetzung der internationalen				
b. Hinsichtlich der in der internationale	en Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/o	der Aminosäuresequenz ist die internationale				
1 —	Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das eldung in Schriflicher Form enthalten ist.					
	onalen Anmeldung in computertesbarer Form	eingereicht worden ist.				
bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.						
bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.						
Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.						
Die Erklärung, daß die in o wurde vorgelegt.	omputerlesbarer Form erfaßten Informationen	dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,				
2. Bestimmte Ansprüche ha	ben sich als nicht recherchlerbar erwieser	n (siehe Feld I).				
3. Mangelnde Einheitlichkei						
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfli						
	gereichte Wortlaut genehmigt. Behörde wie folgt festgesetzt:					
walds del Worldak von del	Definite the logicious					
		·				
E Hissishtlish der Zugemmenfessung						
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.						
wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.						
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen	ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlich	nen: Abb. Nr				
wie vom Anmelder vorgesc	hlagen	keine der Abb.				
=	eine Abbildung vorgeschlagen hat.					
weil diese Abbildung die Er	findung besser kennzeichnet.					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03563

Feld III	WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)
Wasch- Bacill derart	und Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet daß alpha-Amylase aus us amyloliquefaciens und ein Alkalipercarbonat neben üblichen mit igen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

in the state of th

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03563

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 99 00478 A (PROCTER & GAMBLE) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Ansprüche 1-5 Beispiele Seite 6, Zeile 22 -Seite 7, Zeile 17 Seite 18, Zeile 14 -Seite 21, Zeile 11	1,3,4,6, 9-11
A	DE 196 44 591 A (HENKEL ECOLAB) 30. April 1998 (1998-04-30) Ansprüche Spalte 5, Zeile 61 -Spalte 7, Zeile 40	1-11
A	DE 195 01 120 A (HENKEL KGAA) 18. Juli 1996 (1996-07-18) Ansprüche Seite 2, Zeile 6 - Zeile 11 Seite 5, Zeile 19 - Zeile 53	1-4,6-9
A	WO 95 17495 A (PROCTER & GAMBLE) 29. Juni 1995 (1995-06-29) Ansprüche 1-4,7-10 Seite 2, letzter Absatz -Seite 4, Absatz 3	1-4,6-11

1

The company of the co

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/03563

Betr. Anspruch Nr.

1-4,6,

1-4,9-11

6 - 8

9-11

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C11D3/386 C11D3/39

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile
Χ	WO 98 07818 A (PROCTER & GAMBLE)

Ansprüche 1,3-5,7,8,10
Beispiele 9,12
Seite 11, Absatz 2 -Seite 12, Absatz 1
Seite 35, Absatz 2 -Seite 37, Absatz 2

26. Februar 1998 (1998-02-26)

W0 96 28531 A (PROCTER & GAMBLE)
19. September 1996 (1996-09-19)
Ansprüche 1,7,9-13

Seite 7, Absatz 2 Seite 11, Absatz 4 -Seite 22, Absatz 2

-/--

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
ت	entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" ätteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "Y' soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer T\u00e4tigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. September 1999

05/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 Bevollmächtigter Bediensteter

Neys, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/03563

Patent document cited in search report		Publication date	Patent far member		Publication date
WO 9807818	A	26-02-1998	AU 695 EP 091	9897 A 3696 A 8838 A 97822 A	06-03-1998 06-03-1998 02-06-1999 26-02-1998
WO 9628531	A	19-09-1996	BR 960 CA 221 CZ 970 EP 081 HU 980	4996 A 7217 A 4266 A 2837 A 5192 A 2080 A	02-10-1996 07-07-1998 19-09-1996 18-02-1998 07-01-1998 28-12-1998 27-07-1999
WO 9900478	Α	07-01-1999	NONE		
DE 19644591	Α	30-04-1998		.8899 A 37132 A	07-05-1998 25-08-1999
DE 19501120	Α	18-07-1996	DE 5960 WO 962 EP 080	77778 T 01455 D 22354 A 04534 A	15-04-1999 22-04-1999 25-07-1996 05-11-1997 01-07-1999
W0 9517495	Α	29-06-1995	CA 217 CA 217 CN 113 EP 073 JP 950 WO 951	28624 A 76696 A 76697 A 88346 A 86085 A 97509 T 17496 A	14-12-1994 29-06-1995 29-06-1995 18-12-1996 09-10-1996 29-07-1997 29-06-1995 16-03-1999

15

20

25

What is claimed is:

- 1. An amylase containing detergent, charcterized in that it comprises α -amylase from Bacillus amyloliquefaciens and akali metal percarbonate in addition to customary ingredients compatible with such constituents.
- claimed 10 2. The composition in claim 1, as characterized in that it contains amylase in amounts of from 0.001 mg to 0.5 mg, in particular from 0.02 mg to 0.3 mg, per gram of the overall composition.

3. The composition as claimed in claim 1 or 2, characterized in that it contains up to 50% by weight, in particular from 5% by weight to 30% by weight, of alkali metal percarbonate.

- 4. The composition as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains from 0.5% by weight to 10% by weight, in particular from 1% by weight to 8% by weight, of compound which under perhydrolysis conditions gives off peoxocarboxylic acid.
- 5. The composition as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains bleach 30 boosting transition metal salts or transition metal complexes in an amount of up to 1% by weight, in particular from 0.001% by weight to 0.25% by weight.
- 35 6. The composition as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the alkali metal percarbonate comprises sodium percarbonate.

- 7. The composition as claimed in any of claims 1 to characterized in that the alkali percarbonate is used in the form of granules prepared and/or coated with the aid of alkaline 5 earth metal sulfate, alkali metal sulfate, alkali silicate, alkaline metal metal earth alkali metal halide, alkali metal carbonate, alkali hydrogencarbonate, alkali metal metal metal borate, phosphate, alkali alkali metal 10 boric acid, partially perborate, hydrated alumosilicate, carboxylic acids, dicarboxylic acids, polymers of unsaturated carboxylic and/or dicarboxylic acids, or mixtures of these.
- 15 8. The composition as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that the alkali metal percarbonate has a morphology index of below 0.06.
- 9. The composition as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that it contains from 0.0001 mg to 0.1 mg, in particular from 0.001 mg to 0.01 mg, of α -amylase per percent by weight of alkali metal percarbonate.
- 25 10. The use of a combination of α -amylase from Bacillus amyloliquefaciens alkali and metal percarbonate. for enhancing the cleaning performance of detergents when used in washing and cleaning solutions, especially aqueous washing and 30 cleaning solutions.
 - 11. The use as claimed in claim 10, characterized in that the cleaning performance is enhanced in relation to starchy and/or colored stains.

Patentansprüche

- Amylasehaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es αAmylase aus Bacillus amyloliquefaciens und Alkalipercarbonat neben üblichen mit
 derartigen Bestandteilen verträglichen Inhaltsstoffen und keinen gegen die Amylase
 gerichteten Antikörper enthält.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Amylase in Mengen von 0,001 mg bis 0,5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg pro Gramm des gesamten Mittels enthält.
- 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 30 Gew-%, Alkalipercarbonat enthält.
- 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung enthält.
- 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,001 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, enthält.
- 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Alkalipercarbonat um Natriumpercarbonat handelt.
- 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalipercarbonat in Form eines Granulats eingesetzt wird, das mit Hilfe von Erdalkalisulfat, Alkalisulfat, Alkalisilikat, Erdalkalihalogenid, Alkalihalogenid, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Alkaliphosphat, Alkaliborat, Alkaliperborat, Borsäure, teilweise hydratisiertem Alumosilikat, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Polymeren aus ungesättigten Carbon- und/oder Dicarbonsäuren, oder Mischungen aus diesen hergestellt wurde beziehungsweise umhüllt ist.

Ersatzseite 23

- 8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalipercarbonat einen Morphologie-Index unterhalb von 0,06 aufweist.
- 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0001 mg bis 0,1 mg, insbesondere 0,001 mg bis 0,01 mg, an α -Amylase pro Gewichtsprozent an Alkalipercarbonat enthält.
- 10. Verwendung einer Kombination aus α-Amylase aus Bacillus amyloliquefaciens und Alkalipercarbonat zur Erhöhung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln, die keinen gegen die Amylase gerichteten Antikörper enthalten, bei deren Anwendung in insbesondere wäßrigen Wasch- und Reinigungslösungen.
- 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsleistung gegenüber stärkehaltigen und/oder gefärbten Anschmutzungen erhöht wird.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

09/701751

PCT Absender: ANMELDEAMT Αn HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN MITTEILUNG DES INTERNATIONALEN AKTENZEICHENS UND DES Patente (VTP) D-40191 Düs Patentabteilung INTERNATIONALEN ANMELDEDATUMS (Regel 20.5.c) PCT) Eing. 12. Juli 1999 Absendedatum Fristen: n 6, 07, 99 (Tag/Monat/Jahr) Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts WICHTIGE MITTEILUNG H 3491 PCT Internationales Aktenzeichen Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) Prioritätsdatum(Tag/Monat/Jahr) 03/06/1998 PCT/EP 99/03563 25/05/1999 Anmelder HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN Bezeichnung der Erfindung 1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationalen Anmeldung das oben genannte internationale Aktenzeichen und internationale Anmeldedatum zuerkannt worden ist. 2. Weiterhin wird dem Anmelder mitgeteilt, daß das Aktenexamplar der internationalen Anmeldung dem Internationalen Büro am oben angegebenen Absendedatum übermittelt worden ist. Sonstiges:

* Das Internationale Büro überwacht die Übermittlung des Aktenexemplars durch das Anmeldeamt und unterrichtet den Anmelder über dessen Eingang (mit Formblatt PCT/IB/301). Ist das Aktenexemplar bei Ablauf des vierzehnten Monats nach dem Prioritätsdatum

Name und Postanschrift des Anmeldeamts

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

noch nicht eingegangen, teilt das Internationale Büro dies dem Anmelder mit (Regel 22.1.c)).

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des

Vom Anmeldeamt auszufüllen				
PCT/EP 9 9 / Internationales Aktenzeichen	03563			
2 5 MAY 1999	(2.5 05 1999)			

Internationales Anmeldedatum

PCT INTERNATIONAL APPLICATION Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

EUROPEAN PATENT OFFICE

December 1 1 1 1 1 1			-				
Patentwesens behandelt wird.				elders oder Anwalts (falls gewünscht) 491 PCT			
Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG Amylase und Percarbonat enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel							
Feld Nr. II ANMELDER							
Name und Anschrift: (Familiername, Vorname; bei juristischen Personen volls Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeber Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)	ı. Der in diesem Feld in	der	Diese Pers gleichzeiti				
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien Henkelstr. 67 D-40589 Düsseldorf			Telefonnr.: (0211) 797-6763				
Deutschland			Telefaxnr.: (0211) 798-7607				
	_		Fernschreibnr.: 085817128				
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsit DE	z (Sta	at):				
Diese Person ist Anmelder alle Bestim- für folgende Staaten: alle Bestim- mungsstaaten X alle Bestimmungs der Vereinigten Si	staaten mit Ausnahme taaten von Amerika		nur die Vereinigten Staaten von Amerika	die im Zusatzfeld angegebenen Staaten			
Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEIT	ERE) ERFINDER						
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen volls. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats arzugeber. Anschrift angegebene Staat is der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) Kottwitz, Beatrix Urdenbacher Allee 51 D-40593 Düsseldorf Deutschland	i. Der in diesem Feld in	der	nur Erfinde	der und Erfinder er (Wird dieses Kästchen so sind die nachstehenden			
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsit DE	z (Sta	at):				
Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten der Vereinigten Si	staaten mit Ausnahme taaten von Amerika	X	nur die Vereinigten Staaten von Amerika	die im Zusatzfeld angegebenen Staaten			
Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf ein	nem Fortsetzungsbla	tt ange	egeben.				
Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRE	TER; ODER ZUST	TELL.	ANSCHRIFT				
Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: Anwalt gemeinsamer Vertreter							
Name und Anschrift: (Familiername, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung, Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats arzugeben.) Telefonnr: (0211) 797-6763							
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien Patente (VTP) D-40191 Düsseldorf			Telefaxnr.: (0211) 798-7607	·· - <u>· - ·</u> - · · ·			
Deutschland		Fernschreibnr.: 085817128					
Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn k obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.	ein Anwalt oder geme	einsan	er Vertreter bestellt	ist und statt dessen im			

Blatt Nr. 2

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER					
Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigefügt werden.					
Name und Anschrift (Familiername, Vorname; bei juristischen Personen vollst Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Stizes oder Wohnsitzes des Anmelders, des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) Speckmann, Horst-Dieter Eichenfeldstr. 24 a D-40764 Langenfeld Deutschland	Der in diesem Feld in d	der			
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz DE	(Staat):			
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten der Vereinigten Sta	taaten mit Ausnahme laten von Amerika	Nur die Vereinigten die im Zusatzfeld angegebenen Staaten			
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollstu Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) Maurer, Karl-Heinz Dechenstr. 5 D-40699 Erkrath Deutschland	Der in diesem Feld in d	For Diago Description			
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz DE	(Staat):			
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten der Vereinigten Sta	aaten mit Ausnahme aten von Amerika	Nur die Vereinigten die im Zusatzfeld angegebenen Staaten			
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollste Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) Nitsch, Christian Otto-Hahn-Str. 185 D-40591 Düsseldorf Deutschland	Dar in diacom Fold in d	la			
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz DE	(Staat):			
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: alle Bestimmungss der Vereinigten Sta	taaten mit Ausnahme aten von Amerika	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld angegebenen Staaten			
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollstü Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)	Der in diesem Feld in d	or Diago Domon int.			
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz	(Staat):			
Diese Person ist Anmelder alle Bestim- für folgende Staaten: alle Bestimmungsstaaten der Vereinigten Sta	taaten mit Ausnahme aten von Amerika	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld staaten von Amerika angegebenen Staaten			
Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.					

Blatt Nr. 3

Feld I	۲r. V	. V BESTIMMUNG VON STAATEN							
Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):									
	Regionales Patent								
		ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist							
	EA	Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des							
X	EP	Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich GR Griechenland							
	OA	IE Irland. IT Italien, LU Luxemburg. MC Monaco. NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin. CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'I voire. CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, ML Mali. MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsan oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben).							
Nation	ales Pat	ent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahr	en gew	ünscht	wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):				
		Albanien			Lesotho				
	AM	Armenien	$\overline{\Box}$		Litauen				
		Österreich			Luxemburg				
		Australien	\Box		Lettland				
\Box		Aserbaidschan	\Box		Republik Moldau				
\Box	BA	Bosnien-Herzegowina	\Box		Madagaskar				
$\overline{\Box}$	BB	Barbados			Die ehemalige jugoslawische Republik				
\Box	BG	Bulgarien	_		Mazedonien				
Ħ	BR	Brasilien		MN	Mongolei				
\exists	BY	Belarus	\exists		Malawi				
H		Kanada	H		Mexiko				
		and LI Schweiz und Liechtenstein	\exists						
_			=		Norwegen				
		China			Neuseeland				
닖		Kuba	X	PL	Polen				
X		Tschechische Republik		PT	Portugal				
닏		Deutschland		RO	Rumänien				
ᆜ		Dänemark	<u>X</u>	RU	Russische Föderation				
빌	EE	Estland		SD	Sudan				
	ES	Spanien		SE	Schweden				
	FI	Finnland		SG	Singapur				
	GB	Vereinigtes Königreich		SI	Slowenien				
	GE	Georgien	X	SK	Slowakei				
	GH	Ghana		SL	Sierra Leone				
	GM	Gambia		TJ	Tadschikistan				
	GW	Guinea-Bissau		TM	Turkmenistan				
	HR	Kroatien		TR	Türkei				
X	HU	Ungarn		TT	Trinidad und Tobago				
	ID	Indonesien	$\overline{\Box}$	UA	Ukraine				
	IL	Israel	$\overline{\Box}$	UG	Uganda				
	IS	Island	×	US	Vereinigte Staaten von Amerika				
X	JP	Japan	_						
	KE	Kenia		UZ	Usbekistan				
$\overline{\Box}$		Kirgisistan		VN	Vietnam				
\Box		Demokratische Volksrepublik Korea	Ħ	YU	Jugoslawien				
			H		Simbabwe				
X	KR	Republik Korea	_						
		Kasachstan	natio	inen i nalen	ür die Bestimmung von Staaten (für die Zwecke eines Patents), die dem PCT nach der Veröffentlichung				
		Saint Lucia	diese	s For	nblatts beigetreten sind:				
님			_						
님		Sri Lanka							
E-1-1		Liberia	<u> </u>						

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle andere nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem #m nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

Vom Anme	ldeamt auszufüllen				
Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	(2 5. 05. 99) 2 5 MAY 1999	2. Zeichnungen einge-			
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:					
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:		nicht ein- gegangen:			
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA/	6. Übermittlung des Recherchenexemt Zahlung der Recherchengebühr auf	olars bis zur geschoben			

Vom Internationalen Büro auszufüllen

Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro: